

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-127078  
 (43)Date of publication of application : 16.05.1997

(51)Int.Cl.

G01N 30/18  
G01N 30/20

(21)Application number : 07-308381

(71)Applicant : SHIMADZU CORP

(22)Date of filing : 31.10.1995

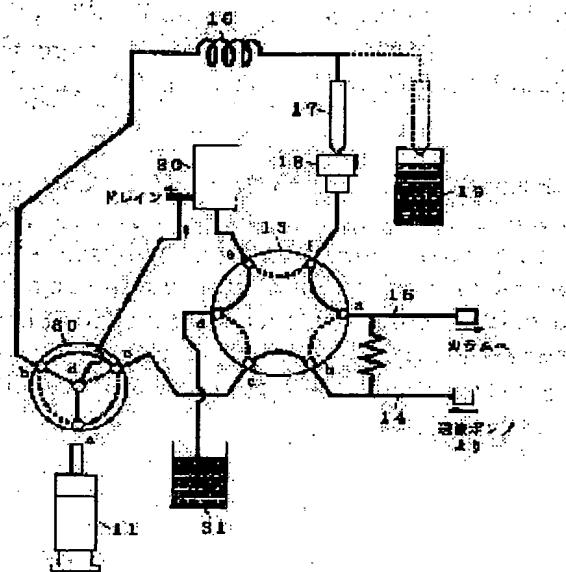
(72)Inventor : TATSUMI NOBUYUKI

## (54) SAMPLE INJECTING DEVICE OF LIQUID CHROMATOGRAPH

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve the metering accuracy of the amount of injected sample.

**SOLUTION:** Valves 13 and 30 are switched so that a traveling phase supplied from a traveling phase channel 14 can be sent to a column channel 15 through a sample loop 16 before taking in a sample. After absorbing the sample, ports (a) and (b) of the valve 30 are connected and the sample is sucked into the sample loop 16 through a needle 17 by suction operation of a metering syringe 11. When injecting a sample, the valve 30 is switched again and the sample is carried to a column due to the flow of the traveling phase, thus simplifying the suction path of the sample and at the same time, sucking the sample only through the traveling phase without any air bubbles and hence improving metering accuracy.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-127078

(43) 公開日 平成9年(1997)5月16日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
G 0 1 N 30/18  
30/20

識別記号

府内整理番号

F I  
G 0 1 N 30/18  
30/20

技術表示箇所  
G  
L

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全5頁)

(21) 出願番号 特願平7-308381

(22) 出願日 平成7年(1995)10月31日

(71) 出願人 000001993

株式会社島津製作所  
京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地

(72) 発明者 龍見 信之

京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会  
社島津製作所三条工場内

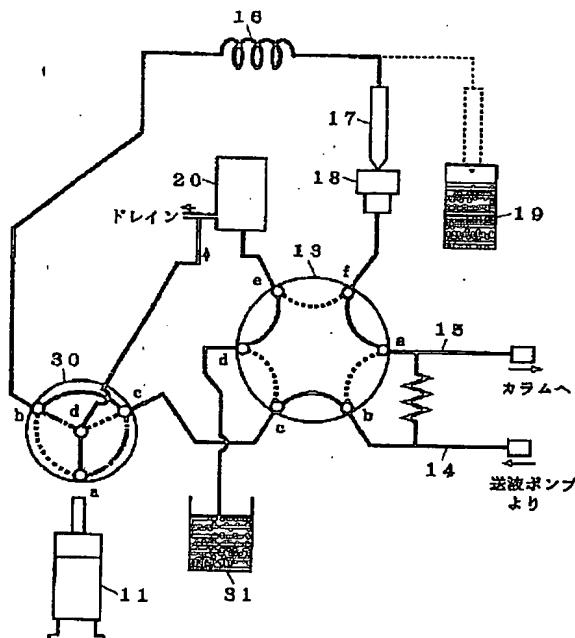
(74) 代理人 弁理士 小林 良平

(54) 【発明の名称】 液体クロマトグラフの試料注入装置

(57) 【要約】

【課題】 液体クロマトグラフにおける試料注入量の計量精度を向上する。

【解決手段】 試料吸入前、移動相流路14から供給される移動相が、サンプルループ16を通りカラム流路15へ送られるようにバルブ30は切り替えられる。試料吸入時、バルブ30のポートa及びb間が接続され、計量シリンジ11の吸引操作によりニードル17を通して試料がサンプルループ16中に吸引される。試料注入時、再度、バルブ30は切り替えられ、移動相の流れによって試料はカラムへ運ばれる。これによれば、試料の吸引経路が簡略化されると共に、気泡の発生のない移動相を通してのみ試料吸引がなされるため、計量精度が向上する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】サンプルループ中に予め試料を吸引し、移動相を該サンプルループ中に導入して該移動相の流れに乗せて前記試料をカラムへ注入する試料注入装置において、  
 a)試料を計量するための計量シリンジと、  
 b)移動相を供給するための第1の導管と、  
 c)前記サンプルループを含む第2の導管と、  
 d)試料吸引時には前記第2の導管に前記計量シリンジを接続し、試料吸引前及びカラムへの試料注入時には前記第2の導管に前記第1の導管を接続するための導管切替え手段と、  
 を備えることを特徴とする液体クロマトグラフの試料注入装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、液体クロマトグラフのための試料注入装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来の高速液体クロマトグラフにおける試料注入装置の構成例を図2に示す。図2において、3ウェイバルブ10は3つのポート10a、10b、10cを有し、計量シリンジ11が接続されるポート10aは、切替え操作によりポート10bかポート10cのいずれかに連結される。ポート10bは洗浄液槽12に接続される。6ポートバルブ13は6つのポート13a～13fを有し、切替え操作により隣接する2つのポートが選択的に接続される。すなわち、図中の実線又は破線の2つの接続の組合せが切替え可能とされる。ポート13aにはカラムへ至るカラム流路15が、ポート13bには移動相が送液ポンプの圧力により供給される移動相流路14が接続される。また、ポート13cにはサンプルループ16が接続され、更にニードル17、インジェクションポート18を介してポート13fに接続される。ポート13dは3ウェイバルブ10のポート10cに、ポート13eは洗浄ポート20に接続される。ニードル17は、試料瓶19上及び洗浄ポート20上に移動すると共にそれぞれの液中に挿入可能とされるように、図示していない移動機構が設けられる。

【0003】上記従来装置の基本的な動作を、各ステップに分けて説明する。

## (i)吸引準備

まず、3ウェイバルブ10及び6ポートバルブ13は、図2の実線で示す接続状態に切り替えられる。計量シリンジ11内には、洗浄液槽12から所定量の洗浄液が吸引される。一方、移動相流路14を通して供給される移動相は、サンプルループ16、ニードル17、インジェクションポート18を通じてカラム流路15へ送られる。この結果、ポート13cからポート13fに至る上記流路は移動相で満たされる。

【0004】次いで、3ウェイバルブ10は図2の破線で示す接続状態に切り替えられる。計量シリンジ11内に吸引されていた洗浄液は、ポート10c、ポート13d、ポート13eを通じて洗浄ポート20へ送られ、洗浄ポート20内の液が置換される。この結果、ポート10aから洗浄ポート20に至る上記流路は洗浄液で満たされ、余分の洗浄液は洗浄ポート20の排液口から排出される。

【0005】続いて、6ポートバルブ13が図2の破線で示す接続状態に切り替えられる。カラム流路15と移動相流路14とがポート13a、13bを介して直接接続されることにより、カラムに移動相が供給される。一方、ニードル17は移動機構により洗浄ポート20上に移動され、その液中に挿入される。これにより、ニードル17の外側が洗浄される。その後、ニードル17は元のインジェクションポート18上に戻される。また、6ポートバルブ13は図2の実線で示す接続状態に戻され、移動相流路14から供給された移動相がサンプルループ16等を通じてカラム流路15へ送られる状態で待機する。

## 【0006】(ii)試料の吸引

3ウェイバルブ10及び6ポートバルブ13は、図2の破線で示す接続状態に切り替えられる。カラム流路15と移動相流路14とがポート13a、13bを介して直接接続されることにより、カラムに移動相が供給される。ニードル17は移動機構により試料瓶19上に移動され、その中に挿入される。計量シリンジ11により所定量の吸引操作が行なわれると、先の吸引準備ステップにおいて計量シリンジ11からニードル17に至る流路中に満たされた洗浄液及び移動相を介して試料瓶19から試料が吸引され、その試料はサンプルループ16中に保持される。試料吸引完了後、ニードル17はインジェクションポート18上の位置に戻される。

## 【0007】(iii)分析の開始

3ウェイバルブ10及び6ポートバルブ13は、それぞれ図2に示す破線及び実線の接続状態に切り替えられる。移動相流路14を通して供給される移動相は、サンプルループ16、ニードル17、インジェクションポート18を通じてカラム流路15へ送られる。この際、移動相と共に、先の試料の吸引ステップにおいてサンプルループ16中に吸引された試料がカラムへ送り込まれる。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】従来の試料注入装置は上記構成を有し、計量シリンジ11から実際に試料を吸引するニードル17に至るまで、複数のバルブ及び配管から成る複雑な流路が形成される。この流路の複雑さが、試料の計量精度を低下させる一因となっている。更に、試料吸引時に洗浄液を介して試料をサンプルループ16中に吸い込むため、温度条件によっては洗浄液中に

気泡が発生し、この影響により計量精度が一層低くなることもある。特に、試料の吸引量が極く微量である場合に気泡の影響は無視できず、クロマトグラフ分析の信頼性や再現性を低下させることになる。

【0009】本発明はこのような課題を解決するために成されたものであり、その目的とするところは、試料注入装置における流路構成が簡素で且つ洗浄液を用いずに試料注入を行なうことにより、試料の計量精度を向上させた液体クロマトグラフの試料注入装置を提供することにある。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために成された本発明に係る液体クロマトグラフの試料注入装置は、サンプルループ中に予め試料を吸引し、移動相を該サンプルループ中に導入して該移動相の流れに乗せて前記試料をカラムへ注入する試料注入装置において、  
 a)試料を計量するための計量シリンジと、  
 b)移動相を供給するための第1の導管と、  
 c)前記サンプルループを含む第2の導管と、  
 d)試料吸引時には前記第2の導管に前記計量シリンジを接続し、試料吸引前及びカラムへの試料注入時には前記第2の導管に前記第1の導管を接続するための導管切替え手段と、を備えることを特徴としている。

#### 【0011】

【発明の実施の形態】すなわち、本発明に係る液体クロマトグラフの試料注入装置では、試料注入時に移動相がサンプルループを通ってカラムへ至る流路中に、計量シリンジが接続される導管切替え手段が配置される。まず、試料吸引の前に、サンプルループを含む第2の導管は導管切替え手段により第1の導管すなわち移動相の供給路に接続される。移動相は第2の導管を通ってカラムへ送られるため、第2の導管中には移動相が充填される。引き続く試料吸引時には、導管切替え手段は第2の導管を計量シリンジに接続する。計量シリンジの吸引操作により、第2の導管中に充填されている移動相を介し所定量の試料をニードル等を通して吸い込み、サンプルループ中に保持する。なお、このとき、カラムに引き続く移動相が送られるようにするために、第1の導管すなわち移動相の供給路を直接カラムへ続く流路に接続するための切替えバルブ等を設けることが好ましい。試料注入時に、導管切替え手段は第2の導管を再び第1の導管に接続する。第1の導管を通って供給される移動相は第2の導管内を通り、サンプルループ中の試料を運び去ってカラムへ送り込む。

【0012】従って、この発明に係る試料注入装置では、サンプルループから計量シリンジの間には導管切替え手段のみが介在し、また試料は移動相のみを介して吸引される。通常、移動相は気泡を除去する脱気処理が予め施されているため、気泡が発生する可能性は洗浄液に比較して極めて低い。

#### 【0013】

【発明の効果】このため、本発明によれば、試料を吸引する流路が極めて簡素化されると共に、試料は脱気処理の行なわれた移動相のみを介して吸引されるため、試料の計量精度が向上する。特に、極めて微量の試料を吸引する場合でも正確な試料吸引が行なえるため、液体クロマトグラフ分析の信頼性や再現性が向上する。

#### 【0014】

【実施例】以下、本発明による液体クロマトグラフの試料注入装置の実施例を図1を参照しつつ説明する。図1において図2と同一符号の構成要素は、同一又は相当部分を示す。本実施例の試料注入装置では、図2の3ウェイバルブ10に代わり3ポジション4ポートバルブ30が設けられ、サンプルループ16は6ポートバルブ13でなく3ポジション4ポートバルブ（以下「3/4ポートバルブ」という）30に接続される。3/4ポートバルブ30は4つのポート30a～30dを有し、切替え操作により、ポート30bと30c、及びポート30aと30dとがそれぞれ接続される第1の状態（図1の実線で示す接続状態）、ポート30aと30b、及びポート30cと30dとがそれぞれ接続される第2の状態（図1の破線で示す接続状態）、ポート30aと30c、及びポート30bと30dとがそれぞれ接続される第3の状態（図1の一点鎖線で示す接続状態）の3種類の接続状態のいずれかが選択される。ポート30aには計量シリンジ11が、ポート30bにはサンプルループ16が繋がれる。また、ポート30cは6ポートバルブ13のポート13cに、ポート13dは移動相液槽31に接続される。

【0015】以下、上記構成の試料注入装置の動作を各ステップに分けて説明する。

##### (i)吸引準備

6ポートバルブ13及び3/4ポートバルブ30は、図1の実線で示す接続状態に切り替えられる。移動相流路14を通して送り込まれた移動相は、6ポートバルブ13のポート13b、13c、3/4ポートバルブ30のポート30c、30bを介し、更にサンプルループ16、ニードル17、インジェクションポート18、6ポートバルブ13のポート13f、13aを通過してカラム流路15へ送られる。この結果、サンプルループ16を含む、ポート30cからニードル17までの流路は移動相で充填される。

##### (ii)試料の吸引

6ポートバルブ13及び3/4ポートバルブ30は、図1の破線で示す接続状態に切り替えられる。カラム流路15と移動相流路14とはポート13a、13bを介して直接接続され、カラムには引き続いて移動相が供給される。ニードル17は移動機構により試料瓶19上に移動されて、その中に挿入される。計量シリンジ11により所定量の吸引操作が行なわれると、計量シリンジ11

からニードル17に至る流路中に充填されている移動相を介して試料瓶19から試料が吸引され、サンプルループ16中に保持される。試料吸引完了後、ニードル17はインジェクションポート18上の位置に戻される。

【0017】(iii)分析の開始

6ポートバルブ13及び3/4ポートバルブ30は、図1の実線に示す接続状態に戻される。先の吸引準備ステップと同様に、移動相流路14を通して送り込まれた移動相はサンプルループ16、ニードル17等を通ってカラム流路15に送り込まれるから、先の試料吸引ステップにおいてサンプルループ16中に保持されている試料が移動相と共にカラムへ運ばれる。

【0018】1回の試料注入操作の後に、引き続いて異なる種類の試料のクロマトグラフ分析を行なう場合、或いは、試料を吸引・吐出することにより複数の異なる種類の試料の混合等の処理をこの装置を用いて行なう場合には、次の試料の吸引前にニードル17を洗浄するための処理がなされる。この洗浄処理を行なう場合には、次のような動作が吸引準備ステップに追加される。

【0019】6ポートバルブ13及び3/4ポートバルブ30は、それぞれ図1の破線及び1点鎖線で示す接続状態に切り替えられる。カラム流路15と移動相流路14とはポート13a、13bを介して直接接続され、カラムには引き続いて移動相が供給される。一方、計量シリンジ11の吸引操作により、移動相液槽31から所定量の移動相が6ポートバルブ13のポート13d、13c、3/4ポートバルブ30の30c、30aを介して計量シリンジ11内に吸引される。

【0020】次いで、3/4ポートバルブ30は、図1の破線で示す接続状態に切り替えられる。また、ニードル17は移動機構によりレベルポートを兼用する洗浄ボ

ート20上に移動され、その液中に挿入される。計量シリンジ11の吐出操作によって送られてくる移動相によりサンプルループ16やニードル17中の流路が洗浄され、同時にニードル17の外側も洗浄される。その後、ニードル17は元のインジェクションポート18上に戻される。

【0021】なお、上記構成の試料注入装置において、3/4ポートバルブ30に代えて更に多くのポートを有するバルブを設け、増加する各ポートにそれぞれ異なる試料を吸引可能な流路及びニードル等を配置し、計量シリンジ11によりそれらの異なる試料を吸引・吐出して混合試薬を作成するようにすることもできる。この場合、上記の如き洗浄処理が有用である。

【図面の簡単な説明】

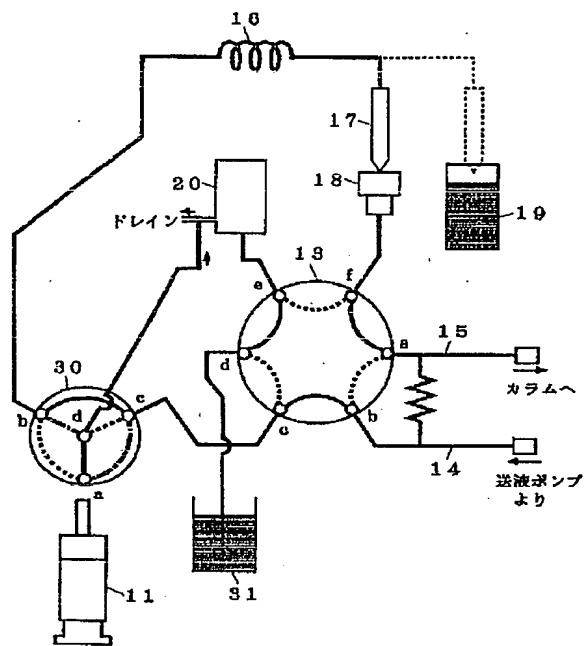
【図1】 本発明に係る液体クロマトグラフの試料注入装置の一実施例の構成図。

【図2】 従来の液体クロマトグラフの試料注入装置の構成図。

【符号の説明】

- 11…計量シリンジ
- 13…6ポートバルブ
- 14…移動相流路
- 15…カラム流路
- 16…サンプルループ
- 17…ニードル
- 18…インジェクションポート
- 19…試料瓶
- 20…洗浄ポート
- 30…3ポジション4ポートバルブ
- 31…移動相液槽

【図1】



【図2】

